

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-107612

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

B01J 38/02
B01J 38/08

(21)Application number : 10-312648

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : ARIMA YUSAKU
NAGANO KIYOSHI

(54) METHOD FOR REGENERATING DENITRATION CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To regenerate a deteriorated denitration catalyst containing a vanadium compound and titanium dioxide deteriorated in activity by bringing the catalyst into contact with an aqueous solution containing a material which generates ammonia by heating or an acid, carrying out heating or acid treatment, thereafter, drying and firing them in air.

SOLUTION: An active component turned into vanadyl sulfate in a denitration catalyst is brought into contact with an aqueous solution containing a material which generates ammonia by heating or an acid, e.g. urea or diacetylurea to convert the vanadyl sulfate into tetravalent vanadium oxide. This tetravalent vanadium oxide is further oxidized to vanadium pentoxide by firing it in air. A catalyst having a lowered vanadium content due to the dissolution of vanadium in water or containing the vanadium carried on titanium dioxide in an aggregated state is not favorable. Thus, the deteriorated denitration catalyst can be regenerated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-107612

(P2000-107612A)

(43)公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

B 0 1 J 38/02
38/08

B 0 1 J 38/02
38/08

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-312648

(22)出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 有馬 悠策

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 長野 清

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(54)【発明の名称】 脱硝触媒の再生方法

(57)【要約】

【課題】 脱硝反応設備上の制約などから、かなりなS O xが発生するにもかかわらず反応温度を上げることの出来ない、ゴミ焼却炉などから排出される排ガス中のN O x処理において、低い反応温度で使用して劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒の再生方法の提供。

【解決手段】 硫黄酸化物により活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒を、加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液と接触させて加熱または酸処理した後、乾燥し、空气中で焼成することを特徴とする脱硝触媒の再生方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄酸化物により活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒を、加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液と接触させて加熱または酸処理した後、乾燥し、空气中で焼成することを特徴とする脱硝触媒の再生方法。

【請求項2】 前述の加熱または酸によりアンモニアを発生する物質が尿素またはウロトロピンである請求項1記載の脱硝触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、各種固定発生源より排出される排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触還元除去するために使用して、硫黄酸化物により活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒の再生方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、排ガス中の窒素酸化物の接触還元除去用脱硝触媒は、バナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒が優れた活性と長い寿命を示すため工業的に多く用いられている。しかしながら、バナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒も、長期間使用している間に排ガス中に含まれている SO_2 、 SO_3 などの硫黄化合物（以下、 SO_x ということがある）により脱硝活性が劣化（低下ということもある）する。反応温度が高い領域では硫酸アンモニウムの生成が少ないことなどから SO_x による活性低下への影響は少ないが、反応温度が低い領域、特に $150\sim 300^\circ\text{C}$ の低い温度で使用する触媒は、 SO_x による活性低下が著しい。

【0003】触媒の活性劣化の原因は種々あるが、主な原因は、排ガス中の SO_2 が脱硝触媒による酸化反応により SO_3 へ転化し、 SO_3 がアンモニアガスと反応して硫酸アンモニウムを生成し、硫酸アンモニウムが脱硝触媒に付着堆積することによる触媒被毒によるものと、ダストに含まれるニッケル、鉄、芒硝やNa、Kなどのアルカリ成分の触媒中への蓄積によるものである。

【0004】前述のような被毒失活による触媒の再生方法としては、例えば、特開昭51-80696号公報には触媒を水洗後焼成する方法、特開昭52-35786号公報にはイオウ酸化物によって被毒された酸化鉄系触媒を $\text{pH}8\sim 13$ のアンモニア水を含むアルカリ性溶液で洗浄処理する方法、特開昭54-10294号公報にはバナジウム-チタニア廃触媒に稀酸水溶液を接触させてバナジウムの一部を抽出除去したのちバナジウム化合物を含浸担持し、次いで焼成する方法、特開昭62-4

8537号公報にはバナジウム、チタニアを含む被毒触媒を水または無機酸水溶液で洗浄した後タングステンを含浸担持し、次いで乾燥、焼成する方法、特開昭58-186445号公報には性能低下をきたした触媒を超音波雰囲気中で水洗する方法、などが記載されている。また、特開昭59-98738号公報には触媒中のアルカリ金属濃度が経時的に増加して脱硝性能が低下した触媒をクエン酸水溶液で処理する方法が記載されている。

【0005】これらの従来技術に見られる洗浄処理方法による触媒の再生方法は、硫酸アンモニウムの付着、あるいは、ニッケル、鉄、芒硝やアルカリ金属などの付着による失活に対する対策のためのものである。前述の再生方法は、硫酸アンモニウムやダストなどによる触媒の細孔閉塞やダストに含まれるニッケル、鉄、芒硝やNa、Kなどのアルカリ成分の触媒中への蓄積が触媒劣化の原因である場合には、かなりな程度にまで回復効果がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、低い反応温度で使用して SO_x による劣化した触媒については従来の再生方法は必ずしも満足いく再生方法ではなかった。特にバナジウム化合物と酸化チタンを含有する劣化した脱硝触媒を酸水溶液で洗浄するなどということは殆どのバナジウム成分を水で洗い流すことになり、触媒活性を回復することは出来ない。本発明の目的は、脱硝反応設備上の制約などから、かなりな SO_x が発生することにもかかわらず反応温度を上げることの出来ない、ゴミ焼却炉などから排出される排ガス中の NO_x 処理において、 $150\sim 300^\circ\text{C}$ の低い反応温度で使用する劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒の再生方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、五酸化バナジウムと酸化チタンを含有する脱硝触媒触媒を低い反応温度で使用して失活した触媒、例えば 200°C の反応温度にて、ゴミ焼却炉の排ガス処理に1年間使用した触媒を分析した結果、次表に示すように全バナジウム量の約70～80%が4価のバナジウムに変化していることを見出した。また、触媒中の NH_3 は1.2%であり、 SO_3 の殆どはアンモニアとの結合でなく硫酸バナジルの生成に使われていると推定される。このことは、4価のバナジウムの量からしても納得いくものである。

【0008】**【表1】**

	全 V 量 wt%	IV 価の V 量 wt%	IV 価の V 量 / 全 V 量 重量比	全 SO ₄ 量 wt%
フレッシュ触媒	2.11	0.30	0.14	1.21
1 年間使用触媒 (1 号炉)	2.44	2.00	0.82	9.4
1 年間使用触媒 (2 号炉)	2.66	1.88	0.71	8.9

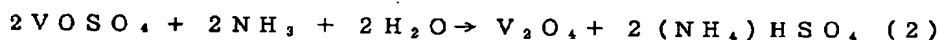
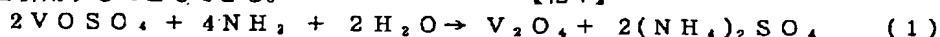
【0009】触媒の使用反応温度が低い場合には、前述の硫酸アンモニウムの付着による触媒劣化の外に、触媒中の活性成分である五酸化バナジウムがSO₂と酸素が直接反応して硫酸バナジル(VOSO₄)に変化することによる触媒劣化、あるいは、触媒中の五酸化バナジウムが生成した硫酸アンモニウムと反応して硫酸バナジルに変化することによる触媒劣化が主原因であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】本発明に係わる脱硝触媒の再生方法は、硫黄酸化物により活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒を、加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液と接触させて加熱または酸処理した後、乾燥し、空气中で焼成することの特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の再生方法では、硫酸バナジルとなった活性成分を再生するために、加熱または酸によりアンモニアを発生する水溶液と接触させることにより、硫酸バナジルを四価の酸化バナジウムに変えたと同時に、この四価の酸化バナジルを空气中焼成などで酸化して五酸化バナジウムにすることが必要である。また、同時にバナジウムが水に溶解して触媒中のバナジウム含有量が低下したり、バナジウムが凝集した状態で酸化チタンに担持されているのもよくない。

【0012】本発明で使用される加熱または酸によりアンモニアを発生する物質としては、尿素、ジアセチル尿素、ジベンゾイル尿素、トリメチル尿素、テトラメチル尿素、トリエチル尿素、テトラエチル尿素、テトラフェニル尿素、N-ベンゾイルなどやウロトロピンなどが例示される。特に、尿素またはウロトロピンは加水分解速度の制御が容易なので好適である。加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液は、前述の物質を1種又は2種以上を含む水溶液が使用でき、また、アンモニア水溶液と併用することもできる。



【0017】尿素は熱い希酸、希アルカリによりCO₂とNH₃を発生し、ウロトロピンは酸が存在するとホルムアルデヒドとアンモニアを発生するが、通常、尿素やウロトロピンは加水分解速度が遅いため徐々にアンモニアを発生し、VOSO₄は徐々に中和される。従って、VOSO₄の中和反応は触媒母体の内部でも起き、表面

【0013】本発明での加熱処理は、室温以上に加熱することが望ましく、好ましくは温度30～100℃の範囲が望ましい。加熱処理温度が低い場合にはアンモニア発生速度は遅く、該温度が高い場合にはアンモニア発生速度は速くなる。加熱処理は温度と時間で制御されるが、処理時間は通常5分間～10時間の範囲である。

【0014】また、本発明での酸処理は、硫黄酸化物により活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒を水に浸すと、触媒中の硫酸バナジル、硫酸アンモニウムなどが溶解して酸性水溶液となるので、特別に酸の添加を必要としない。また、酸処理の処理時間も通常5分間～10時間の範囲である。触媒中の硫酸バナジルは、pHが低い水溶液に溶解し易いが、pH4.5以上の水溶液ではその溶解速度は遅くなり溶解しにくくなる。また、酸によりアンモニアを発生する水溶液のpHが低いほどアンモニア発生速度は速くなり、pHが高くなるにつれてアンモニア発生速度は次第に遅くなる。従って最初に活性劣化した触媒を水に浸した時のpHを4.5付近まで上げてから前述の加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を添加するのも良い方法である。さらに、加熱処理温度と酸処理による該水溶液のpHを変えることで該物質の分解速度の制御をおこなうことも可能である。

【0015】本発明の再生方法では、加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液と硫黄酸化物により活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒を接触させて加熱または酸処理することにより、触媒中の硫酸バナジルを発生したアンモニアで中和して硫酸アンモン、硫酸水素アンモンなどに変換し水溶液の中に溶解すると同時に、触媒中のバナジウム成分は水に不溶なV₂O₅に変換する。これを反応式で示すと次のようになる。

【0016】

【化1】

だけで中和反応が起きることも少ない。

【0018】本発明での加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液の使用量は、発生するアンモニアの量が触媒中のSO₄に対して0.35モル倍以上となる量であることが望ましい。触媒中のSO₄は、硫酸アンモニウムや硫酸バナジルなどの状態で存在し、

触媒の使用条件などでも変わりうる。発生するアンモニアの量が0.35モル倍より少ない場合にはバナジウム成分の溶出量が多くなり、再生触媒の脱硝活性回復率も悪くなることがある。加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液の好ましい使用量は、発生するアンモニアの量が0.4～3.0モル倍であることが望ましい。

【0019】また、本発明での加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を含む水溶液の物質濃度は0.1～10wt%の範囲が望ましく、さらに、処理設備と使用液量との兼ね合いなどから好ましくは0.2～5wt%の範囲が望ましい。

【0020】本発明の方法では、予め水に前述の加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を溶かした水溶液中に活性低下した触媒を浸し加熱または酸処理するか、水に該触媒を浸したもののの中に前述の加熱または酸によりアンモニアを発生する物質を徐々に添加して加熱または酸処理する方法でも良い。

【0021】前述の方法で処理した触媒中のバナジウム成分は主にV₂O₄の状態にあるので、このままの状態では触媒活性が低いため、触媒を乾燥し、空气中で焼成してV₂O₅の状態にする必要がある。焼成条件としては、通常の触媒製造時における焼成温度、時間が採用可能で、具体的には250～800℃範囲、好ましくは300～700℃範囲の温度で0.5～10時間焼成される。乾燥、焼成方法は、通常の方法で行うことができ、乾燥と焼成は別々の設備で行っても良く、また、同一の設備で行ってもよい。例えば、触媒を乾燥状態のまま反応器に充填し、反応ガス、燃焼ガスや間接加熱ガスなどで焼成することも出来る。

【0022】本発明の再生方法は、SO_xで被毒され活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒の全てに適用でき、例えば、バナジウム化合物と酸化チタンの外に、タングステン、モリブデンや鉄などの成分を含む触媒が挙げられる。また、SO_xによる被毒だけでなくダストやアルカリ金属の付着による活性劣化触媒などに対しても、その再生効果は十分に発揮される。

【0023】

【実施例】以下に実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0024】実施例1

ゴミ焼却炉の排ガス処理に反応温度200～210℃で1年間使用し、劣化した酸化チタンとバナジウム化合物を主成分とするハニカム状脱硝触媒(Y)と、劣化前のフレッシュ触媒との活性比較を反応速度定数(K)で比較した。[フレッシュ触媒および劣化触媒の評価]フレッシュのハニカム状触媒および劣化触媒(Y)から2目×2目×300mmの大きさを切出し、流通型反応器に充填して、次の反応条件で脱硝率を測定した。

反応条件：

反応温度	200℃
空間速度	13000hr ⁻¹
反応ガス組成	NO=100ppm NH ₃ =100ppm O ₂ =10% H ₂ O=20% SO _x =30ppm N ₂ =バランス

触媒に接触前後の反応ガス中のNO濃度をケミルミ式NO分析計で測定し、下記の式により、脱硝率を求め、脱硝率から反応速度定数(K)を求めた。

脱硝率(%)=(触媒に接触前のNO濃度-触媒に接触後のNO濃度)/(触媒に接触前のNO濃度)×100
反応速度定数(K)=-38.99×ln(1-脱硝率/100)

フレッシュ触媒は、TiO₂を82.0wt%、V₂O₅を4.0wt%含有しており、脱硝率は37.8%で、反応速度定数(K₀)は、18.5であった。また、前述の劣化触媒(Y)は、暗灰色で、分析の結果V₂O₅が4.0wt%でSO₄が11.0wt%含まれていた。この触媒をフレッシュ触媒の評価と同様の方法で脱硝率を求めたところ、脱硝率は21.2%で、反応速度定数(K)は9.3であった。フレッシュ触媒の反応速度定数(K₀)に対する劣化触媒の反応速度定数(K)の比(活性劣化率(K/K₀))は、0.50であった。

【劣化触媒の再生】前述の劣化触媒(Y)を5目×6目×480mm(重量=1090g)の大きさに切り出し、この試料について再生を行った。まず、尿素29.5gを水に溶かし全体を2950gの水溶液を調製した。この水溶液を50℃に加熱した後、この液に試料の触媒を入れた。入れるとすぐに触媒の表面からガスが発生したが80分後には次第に弱くなった。水溶液のpHは、初期は1.6であったが急速に5.2まで上昇した。この段階で加熱して水溶液の温度を60℃まで上げ、そのままの温度で30分間保持した。水溶液のpHは最終的には8.2まで上昇していた。試料の触媒を容器から取り出し乾燥機に入れて110℃一晚乾燥した後、500℃で2時間焼成した。焼成後の触媒は、V₂O₅が3.82wt%で、SO₄が1.13wt%であった。この再生触媒について、フレッシュ触媒の評価と同様の方法で脱硝率を求め、脱硝率から反応速度定数(K)を求めた。フレッシュ触媒の反応速度定数(K₀)に対する再生触媒の反応速度定数(K)の比(活性劣化率(K/K₀))を表2に示す。

【0025】実施例2

水2000gにアンモニアを入れpH4.5とした。この水溶液に尿素21gを入れて加熱してよく溶解した。水溶液の温度を60℃に調整した後、実施例1と同じ様

に切り出した試料5目×6目×480mmを浸漬した。試料を浸漬すると徐々にではあるがガスが発生した。浸漬して4時間後にはガスがでなくなったため、容器から触媒を取り出し、110℃で一晩乾燥後、500℃で2時間焼成した。焼成後の触媒は、 V_2O_5 が3.74wt%で、 SO_4 が0.92wt%であった。この再生触媒について実施例1と同様にして活性劣化率(K/K_0)を求めた。結果を表2に示す。

【0026】実施例3

実施例1において、触媒の再生に使用する尿素の量を89g(実施例1の3倍量)用いた外は、実施例1と全く同様にして触媒を再生した。再生触媒は、 V_2O_5 が3.81wt%で、 SO_4 が0.88wt%であった。この再生触媒について実施例1と同様にして活性劣化率(K/K_0)を求めた。結果を表2に示す。

【0027】実施例4

実施例1において、触媒の再生に使用する尿素の代わりにウロトロピン78gを水3200gに溶解して濃度約2.4wt%の水溶液を調製した。この溶液を加熱して60℃にした後、この水溶液に5目×6目×480mm

(重量=1090g)の大きさに切り出し劣化触媒(Y)を浸漬した。水溶液のpHは1.6から7.1まで4時間かけて上昇した。水溶液より試料を取り出し110℃で一晩乾燥後、500℃で2時間焼成した。再生触媒は、 V_2O_5 が3.69wt%で、 SO_4 が1.53wt%であった。この再生触媒について実施例1と同様にして活性劣化率(K/K_0)を求めた。結果を表2に示す。

【0028】比較例1

水13000mlを加熱して33℃とした。この水に5目×6目×480mm(重量=1090g)の大きさに切り出し劣化触媒(Y)を290分間浸漬した。水の最終pHは2.3であった。その後、試料を取り出し110℃で一晩乾燥し、次いで500℃で2時間焼成した。再生触媒は、 V_2O_5 が1.46wt%で、 SO_4 が0.94wt%であった。この再生触媒について実施例1と同様にして活性劣化率(K/K_0)を求めた。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

NO.	残存 V_2O_5 量 ¹⁾ (wt%)	活性劣化率 (K/K_0)
実施例1	96	1.00
実施例2	94	1.06
実施例3	95	1.03
実施例4	92	0.98
比較例1	37	0.62

(注) 1) 残存 V_2O_5 量は、フレッシュ触媒の V_2O_5 量に対する再生触媒の V_2O_5 量の割合(%)を示す。